

PCT/JP 00/03857

09/868141

04 4.06.00  
04 AUG 2000

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月16日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第170127号

出願人

Applicant(s):

花王株式会社

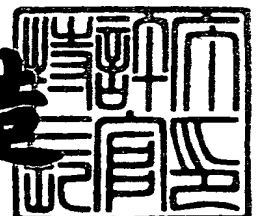
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3057373

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP99-0647

【提出日】 平成11年 6月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C11D 3/04

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 高名 周治

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 山口 修

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 西條 宏之

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 山下 博之

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095832

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 050739

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

特平 1 1 - 1 7 0 1 2 7

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9200353

【プルーフの要否】 要

【類名】 明細書

【発明の名称】 洗剤添加用粒子群。

【請求項の範囲】

【請求項 1】 水溶性物質 30～100 重量%を含有し、更に界面活性剤 1 重量%未満及び／又は水不溶性物質 70 重量%以下を含有してもよい洗剤添加用粒子群であって、その平均粒径が 150～600  $\mu\text{m}$  であり、嵩密度が 300 1000  $\text{g/L}$  であり、かつ 5℃の水に該粒子群を投入し以下に示す攪拌条件にて 60 秒間攪拌して J I S Z 8801 規定の標準篩（目開き 74  $\mu\text{m}$ ）に供した場合、式（1）で算出される該粒子群の溶解率が 90%以上である洗剤添加用粒子群（a）。

攪拌条件：1 L の硬水（71.2  $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ 、Ca/Mg のモル比 7/3）に該粒子群 1 g を投入し、1 L ビーカー（内径 105 mm）内で攪拌子（長さ 35 mm、直径 8 mm）にて攪拌、回転数 800  $\text{rpm}$

$$\text{溶解率}(\%) = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

S：洗剤添加用粒子群の投入重量（g）

T：上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤添加用粒子群の溶残物の乾燥重量（g）

【請求項 2】 洗剤添加用粒子群（a）が、水溶性物質を含有し、更に界面活性剤及び／又は水不溶性物質を含有してもよい水溶液又は懸濁液を噴霧乾燥する工程によって得られる請求項 1 記載の洗剤添加用粒子群。

【請求項 3】 洗剤添加用粒子群（a）が、2 種類以上の水溶性物質を含有してなる請求項 1 又は 2 記載の洗剤添加用粒子群。

【請求項 4】 洗剤添加用粒子群（a）が、水溶性物質として水溶性ポリマーを含有してなる請求項 1～3 いずれか記載の洗剤添加用粒子群。

【請求項 5】 洗剤添加用粒子群（a）が、水に溶解する過程において粒子径の 1/10 以上の気泡を粒子内部から放出し得る粒子を含有してなる請求項 1～4 いずれか記載の洗剤添加用粒子群。

【請求項 6】 洗剤添加用粒子群（a）が、その構造において内部と表面近傍の組成が異なる偏在性を有する粒子を含有してなる請求項 1～5 いずれか記載

の洗剤添加用粒子群。

【請求項 7】 請求項 1～6 いずれか記載の洗剤添加用粒子群（a）と平均粒径が 150～600  $\mu\text{m}$  であり、嵩密度が 500～1000  $\text{g/L}$  であり、界面活性剤を 10～50 重量%含有する洗剤粒子群（b）とを混合してなる複合洗剤粒子群。

【請求項 8】 請求項 7 記載の複合洗剤粒子群を 50～100 重量%含有してなる粒状洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、洗剤添加用粒子群、複合洗剤粒子群及び粒状洗剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、衣料用洗剤は、粒状洗剤組成物（コンパクト洗剤）が主流となっている。粒状洗剤組成物は、混合、造粒、圧縮、粉碎等の様々な技術を用いて製造され、使用時の簡便性や輸送コストの軽減等に大きなメリットをもたらしている。一方、粒状洗剤組成物は、低嵩密度の洗剤に比べて溶解性が劣る傾向にあり、特に集合状態で置かれた粒状洗剤組成物を注水によって洗濯槽に分配（流入）させるドラム式洗濯機及び全自動洗濯機等のディスペンサー（洗剤投入トレー）においては、粒状洗剤組成物の凝集体（ペースト）で残留するトラブルがしばしば発生するという問題がある。現在までに粒状洗剤組成物のディスペンサーからの分配性を改善するための検討が数多くなされている。例えば、特表平 7-509267 号公報には、150  $\mu\text{m}$  未満の粒子 10 重量%未満及び 1700  $\mu\text{m}$  より大きい粒子 10 重量%未満を有するベース粉末に、微粉又は粗粉の炭酸ナトリウムやクエン酸ナトリウム等を充填剤として添加した洗剤組成物が開示されている。これは、界面活性剤を含有する微粉を減じ、微粉又は粗粒の迅速溶解性非ゲル化粒子を後添加することによって嵩密度の増加とディスペンサーからの分配性を改善するものである。また、特開平 11-35998 号公報には、重量 50% 径と粒子径 125  $\mu\text{m}$  未満の重量頻度及び粒子径 1410  $\mu\text{m}$  以下の重量頻度ならびに

特定の粒子の粒子径の重量頻度の構成を特定の範囲に制限した粒状高密度洗剤が開示されている。これは、粒状洗剤組成物の分散性及び粒子溶解性の双方を粒度分布の制御によって改善しようとするものであり、ディスペンサーでの使用に適していることが示されている。これらの技術によって、ディスペンサーからの分配性が向上し、ディスペンサーにペースト状の高密度洗剤組成物が残留するトラブルの発生頻度あるいは残留量が低減されるものの、注水時の水圧の低下、水温の低下、注水の方式やディスペンサーの形式等によってはディスペンサーへの残留が懸念されることから、粒状洗剤組成物のディスペンサーにおける更なる分配性の改善が望まれている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ドラム式洗濯機及び全自動洗濯機等のディスペンサーに注水した際の分配性に優れた粒状洗剤組成物、該粒状洗剤組成物に含有される複合洗剤粒子群並びに該複合洗剤粒子群に含有される洗剤添加用粒子群を提供することを目的とする。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、

〔1〕水溶性物質30～100重量%を含有し、更に界面活性剤10重量%未満及び／又は水不溶性物質70重量%以下を含有してもよい洗剤添加用粒子群であって、その平均粒径が150～600 $\mu$ mであり、嵩密度が300～1000g/Lであり、かつ5℃の水に該粒子群を投入し以下に示す攪拌条件にて60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き74 $\mu$ m）に供した場合、式（1）で算出される該粒子群の溶解率が90%以上である洗剤添加用粒子群（a）、

攪拌条件：1Lの硬水（71.2mgCaCO<sub>3</sub>/L、Ca/Mgのモル比7/3）に該粒子群1gを投入し、1Lビーカー（内径105mm）内で攪拌子（長さ35mm、直径8mm）にて攪拌、回転数800rpm

$$\text{溶解率}(\%) = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

S：洗剤添加用粒子群の投入重量（g）

T：上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤添加用粒子群の溶残物の乾燥重量（g）、

〔2〕前記〔1〕記載の洗剤添加用粒子群（a）と平均粒径が $150\sim600\mu\text{m}$ であり、高密度が $500\sim1000\text{g/L}$ であり、界面活性剤を $10\sim50$ 重量%含有する洗剤粒子群（b）とを混合してなる複合洗剤粒子群、並びに

〔3〕前記〔2〕記載の複合洗剤粒子群を $50\sim100$ 重量%含有してなる粒状洗剤組成物に関する。

【0005】

#### 【発明の実施の形態】

本発明は、界面活性剤を含まないかあるいは界面活性剤含有量の少ない特定の組成、特定の粉末物性及び特定の高い溶解速度を有する洗剤添加用粒子群（a）を調製し、より界面活性剤を多く含有する洗剤粒子群（b）に混合することによって得られる複合洗剤粒子群（a）+（b）のディスペンサーにおける分配性が著しく向上することを見出し、該複合洗剤粒子群を粒状洗剤組成物中に特定量以上存在させることによって粒状洗剤組成物のディスペンサーにおける残留トラブルを大幅に改善できるものである。

以下に本発明における用語の定義について述べる。

【0006】

#### 1. 用語の定義

洗剤添加用粒子とは界面活性剤を $10$ 重量%未満及びビルダー等を含有してもよい粒子であり、洗剤添加用粒子群はその集合体である。そして、洗剤粒子とは界面活性剤を $10\sim50$ 重量%を含んでなる粒子であり、洗剤粒子群とはその集合体である。そして、複合洗剤粒子群とは洗剤添加用粒子群と洗剤粒子群を混合してなる集合体である。粒状洗剤組成物は、洗剤添加用粒子群及び洗剤粒子群とを混合してなる複合洗剤粒子群を含んでなる粒状洗剤の完成品を意味し、所望によって別途添加された洗剤成分（例えば、ビルダー顆粒、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤等）を含有する上述の洗剤添加用粒子群及び洗剤粒子群以外の粒子群を含有してなるものも包含される。

【0007】

## 2. 洗剤添加用粒子群 (a)

粒状洗剤組成物の成分として配合することによって、粒状洗剤組成物に優れたディスペンサー分配性を発現させる本発明の洗剤添加用粒子群は、界面活性剤を不含あるいは界面活性剤含有量が10%未満と極めて低いものであり、以下に述べる特徴を有するものである。

【0008】

## 2-1. 洗剤添加用粒子群の高速溶解性

本発明は、ディスペンサーにおいて注水された際に粒状洗剤組成物が形成する連続的で高濃度な界面活性剤のペースト層を不連続化することによって該粒状洗剤組成物の分配性を高める方法として、特定の組成、特定の粉末物性を有する洗剤添加用粒子群を粒状洗剤組成物に混合すること、更に、該洗剤添加用粒子群が後述する高速溶解性を有することが必須であることを特徴とするものである。

すなわち、粒状洗剤組成物に混合された該洗剤添加用粒子群が有する高速溶解性によって、注水の際に形成される界面活性剤の高濃度なペースト層が迅速に不連続化されると共に該洗剤添加用粒子群が注水に高速に溶解する作用によってディスペンサーから粒状洗剤組成物を迅速かつ効率的に分配できる。

【0009】

洗剤添加用粒子群が有する高速溶解性は、水中で個々の構成粒子に分散された場合に格段に高い溶解率を示すものとして確認することができる。本発明の洗剤添加用粒子群が有する高速溶解性は、上述に記載の方法で60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き $74\mu\text{m}$ ）に供した場合、式（1）で算出される溶解率が90%以上を示すものである。また、ディスペンサーからの分配性をより高める観点から、該溶解率は92%以上がこのましく、94%以上がより好ましく、96%以上がより好ましく、97%以上がより好ましく、98%以上がより好ましく、99%以上が最も好ましい。

【0010】

高速溶解性の確認法について以下に詳述する。

5℃に冷却した $71.2\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ に相当する1Lの硬水（Ca/M



g のモル比 7/3) を 1 L ビーカー (内径 105 mm、高さ 150 mm の円筒型、例えば岩城硝子社製 1 L ガラスビーカー) の中に満たし、5℃ の水温をウォーターバスにて一定に保った状態で、攪拌子 (長さ 35 mm、直径 8 mm、例えば型式: ADVANTEC 社製、テフロン SA (丸型細型) にて水深に対する渦巻きの高さが約 1/3 となる回転数 (800 rpm) で攪拌する。1.0000 ± 0.0010 g となるように縮分・秤量した洗剤添加用粒子群を攪拌下の水中に投入・分散させ攪拌を続ける。投入から 60 秒後にビーカー中の該粒子群分散液を、重量既知の JIS Z 8801 に規定の目開き 74 μm の標準篩 (直径 100 mm) で濾過し、篩上に残留した含水状態の該粒子群を篩と共に重量既知の開放容器に回収する。尚、濾過開始から篩を回収するまでの操作時間を 10 ± 2 秒とする。回収した該粒子群の溶残物を 105℃ に加熱した電気乾燥機にて 1 時間乾燥し、その後、シリカゲルを入れたデシケーター (25℃) 内で 30 分間保持して冷却する。冷却後、乾燥した該粒子群の溶残物と篩と回収容器の合計の重量を測定し、下記式 (1) によって洗剤添加用粒子群の溶解率 (%) を算出する。

$$\text{溶解率 (\%)} = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

S : 洗剤添加用粒子群の投入重量 (g)

T : 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤添加用粒子群の溶残物の乾燥重量 (g)

以下に洗剤添加用粒子群を高速溶解性とする方法について述べる。

【0011】

## 2-1-1. 粒度分布制御による高速溶解性

洗剤添加用粒子群を水中で分散させた時に、高速溶解性を発現させる手段の一つとしては、洗剤添加用粒子群を構成する粒子群の径と溶解速度の関係を考慮して洗剤添加用粒子群の粒度分布を調整することが有効な手段である。つまり、該単位時間あたりの溶解率を粒子径の大小によって複数の段階に分級した洗剤添加用粒子群について測定し、溶解率に対する粒子径の依存性が高い場合には、篩いによって分級した洗剤添加用粒子群を用いて高い溶解率となる粒度分布に再構成する方法によって高速溶解性を発現させることができる。

## 【0012】

## 2-1-2. 気泡放出による高速溶解性

高速溶解性を発現させる他の手段としては、洗剤添加用粒子群を構成する粒子（洗剤添加用粒子）の溶解率を格段に高めることによって達成することもできる。例えば、洗剤添加用粒子群を粒子径の $1/10$ 以上の径の気泡を放出し得る構造を有する洗剤添加用粒子で構成することによって高速溶解性を発現させることができる。該洗剤添加用粒子は、表面からの溶解のみならず粒子内部からの気泡の放出に伴って粒子内部に水が浸入し、浸入した水による内部からの溶解及び粒子の崩壊によって単位時間あたりの溶解率が高められる。

このような溶解挙動は、気泡放出洗剤添加用粒子を水に溶解した場合に、該粒子の粒子径の $1/10$ 以上、好ましくは $1/5$ 以上、より好ましくは $1/4$ 以上、さらに好ましくは $1/3$ 以上、その中でも好ましくは $1/2$ 以上の径の気泡（以下、所定の大きさの気泡という）を放出する現象として、デジタルマイクロスコプや光学顕微鏡等で確認することができる。尚、気泡放出洗剤添加用粒子は、水に静置状態にて溶解させた場合、120秒以内に所定の大きさの気泡が発生することが好ましく、60秒以内がより好ましく、45秒以内がより好ましく、30秒以内がより好ましく、20秒以内がより好ましく、10秒以内が最も好ましい。

## 【0013】

気泡放出洗剤添加用粒子は、所定の大きさの気泡を放出可能な気孔（単数個でも複数個でもよい）を有していれば良く、特に、粒子の形態、構造に限定されない。例えば、単数個の気泡を放出する洗剤添加用粒子であっても良く、該洗剤添加用粒子を凝集させた複数個の気泡を放出する洗剤添加用粒子であっても良い。また、気泡放出洗剤添加用粒子は洗剤添加用粒子群に50重量%以上含有されることが好ましく、60重量%以上がより好ましく、70重量%以上がより好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上が最も好ましい。

## 【0014】

また、気泡放出洗剤添加用粒子を含んでなる洗剤添加用粒子群を粒状洗剤組成物に混合した場合には、高速溶解性による効果に加えて、ディスペンサーにおい

て注水された際に該粒状洗剤組成物からの気泡の放出とそれに伴って水が浸入する効果によっても分配性が改善される。

#### 【0015】

気泡径は次のように測定する。

ガラスシャーレ（内径50mm）の底面中心に両面テープを装着する。洗剤添加用粒子群を両面テープ上に付着させる。先ずデジタルマイクロスコープを用いて得られる画像から個々の粒子についての円相当径（ $\alpha \mu\text{m}$ ）を測定する。デジタルマイクロスコープとしては例えばKEYENCE社製「VH-6300」を用いることができる。

続いてガラスシャーレに20℃のイオン交換水を5mL注入し、測定対象の個々の粒子についての溶解挙動を観察する。粒子内部から気泡が放出される場合、気泡が粒子から離脱する瞬間の画像から気泡の円相当径（ $\beta \mu\text{m}$ ）を測定する。尚、粒子内部から複数個の気泡が放出される場合にはそれぞれの気泡について測定した円相当径の最大値を $\beta \mu\text{m}$ とする。そして粒子径に対する気泡径の比（ $\beta/\alpha$ ）をそれぞれの粒子について求める。

#### 【0016】

好ましい気泡放出洗剤添加用粒子では、該粒子の内部に粒子径の $1/10 \sim 4/5$ の、好ましくは $1/5 \sim 4/5$ の、より好ましくは $1/4 \sim 4/5$ の、より好ましくは $1/3 \sim 4/5$ の、特に好ましくは $1/2 \sim 4/5$ の径の気孔が存在することが好ましい。

気孔径は次のように測定することができる。

選択された洗剤添加用粒子を壊さない様にメス等で最大粒子径を含む面で切断する。切断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、切断粒子の切断面の円相当径（粒子径）（ $\gamma \mu\text{m}$ ）及び粒子内部で気孔の存在が確認された場合には気孔の円相当径（気孔径）（ $\delta \mu\text{m}$ ）を測定する。なお、複数個の気孔が確認される場合には、その中で最も大きい気孔についての円相当径を $\delta \mu\text{m}$ とする。そして粒子径に対する気孔径の比（ $\delta/\gamma$ ）を求める。

#### 【0017】

2-1-3. 組成の偏在による高速溶解性

洗剤添加用粒子の溶解率を格段に高める上述の気泡放出機構とは別に、あるいは共に粒子表面からの高速溶解性を発現させることができる。その特徴としては、洗剤添加用粒子群としてあるいは洗剤添加用粒子群の主要構成成分として用いる乾燥工程によって得られる粒子群を構成する粒子が、その構造において内部と表面近傍の組成が異なる偏在性を有することにある。例えば、乾燥工程によって得られる該粒子が、水溶性物質と水不溶性物質からなる場合においては、水溶性物質がその内部よりも表面近傍に多く存在する偏在性を有することによって、水中において表面近傍の水溶性物質がより早く溶解して、該粒子の粒子表面からの崩壊が促進される溶解挙動を示すことにより、高速溶解性を発現することができる。また、乾燥工程によって得られる該粒子が、水溶性物質のみからなる場合においても、内部と表面近傍の組成が異なる偏在性を有することで高速溶解性を発現することができる。例えば、水溶性ポリマーと水溶性塩類からなる場合においては、水溶性ポリマーがその内部よりも表面近傍に多く存在する偏在性を有することによって、水中において表面近傍の水溶性ポリマーがより早く溶解して、該粒子の強度が低下して崩壊が促進される溶解挙動を示すことにより、高速溶解性を発現することができる。尚、高速溶解性を発現させる最も好ましい態様としては、前記のような偏在性を有すると共に、更に気泡を放出する洗剤添加用粒子である。

## 【0018】

偏在性は次のように確認する。

偏在性の確認方法として、例えばフーリエ変換赤外分光法（FT-IR）や光音響分光法（PAS）を併用する方法（「FT-IR/PAS」と略記する。）を用いることができる。該方法はAPPLIED SPECTROSCOPY vol. 47 1311-1316（1993）に記載されているように、試料の表面から深さ方向における物質の分布状態を確認することができる。

## 【0019】

本発明の洗剤添加用粒子の構造を特定するための測定方法を以下に例示する。

2種類の状態の異なる洗剤添加用粒子群をセルに充填してFT-IR/PAS測定を行い、それを比較することにより洗剤添加用粒子の構造を特定することが

できる。つまり、1つは洗剤添加用粒子群を目的の構造を保持した状態でFT-IR/PAS測定を行い、比較試料はメノウ乳鉢等で十分に粉砕して均一な状態にした洗剤添加用粒子群のFT-IR/PAS測定を行う。FT-IR/PASの測定は例えばBio-Rad Laboratories社製「FTS-60A/896型赤外分光光度計」を用い、PASセルとしてMTEC社製「300型光音響検出器」を使用して行う。測定条件は分解能 $8\text{ cm}^{-1}$ 、スキャン速度 $0.63\text{ cm/s}$ 、積算128回とする。この測定条件は洗剤添加用粒子群の粒子表面から約 $10\text{ }\mu\text{m}$ までの情報が含まれている。洗剤添加用粒子群のPASスペクトルにおいて、例えば、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウム、ゼオライト、ポリアクリル酸ナトリウムの特性ピークをそれぞれ $1434\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ の縮重伸縮振動)、 $1149\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ の縮重伸縮振動)、 $1009\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O-Si}$ の逆対称伸縮振動)、及び $1576\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2^-$ の逆対称伸縮振動)として、そのピークの面積強度を読み取る。洗剤添加用粒子の構造を保持した状態で測定した場合と粉砕して均一な状態で測定した場合のそれぞれについて求めた1種の物質の特性ピーク、例えば、ゼオライトの特性ピークに対する炭酸ナトリウムや硫酸ナトリウム等の水溶性塩類の特性ピークの相対面積強度及びゼオライトの特性ピークに対する水溶性ポリマーの特性ピークの相対面積強度を比較することによって洗剤添加用粒子群の構造上の特徴を特定することができる。上述の例を具体的に説明すると、内部よりも表面近傍に水溶性ポリマー及び／又は水溶性塩類を多く含有すると共に表面近傍よりも内部に水不溶性無機物を多く含有するという偏在性を証明することが可能である。上記の例以外においてもFT-IR/PASで測定できる物質が2種類以上存在する場合において、それらの特性ピークの相対面積強度を比較することによって偏在性を証明することが可能である。

#### 【0020】

洗剤添加用粒子群に関しては、成分の偏在性構造を保持した状態で測定した場合のある基準物質（表面近傍より内部にある物質を選択）の特性ピークに対する相対面積強度は、粉砕して均一な状態として測定した場合の上記の基準物質の特性ピークに対する相対面積強度に対してその比を求めると、上記の基準物質以外

の少なくとも1種の物質において1.1以上、より優れた高速溶解性を発現させる観点から、好ましくは1.2以上、より好ましくは1.3以上、更に好ましくは1.4以上、その中でも好ましくは1.5以上である。これらの相対面積強度を有する場合に、偏在性構造を有すると言える。

#### 【0021】

その他の測定法として、エネルギー分散型X線分光法（EDS）や電子プローブ微小分析法（EPMA）を用いることができる。これにより、試料面を電子線で走査することによって元素の2次元分布を解析することができる。

例えば、エネルギー分散型X線分析装置としては、日立製「S-4000形電界放射形走査電子顕微鏡」等のSEMに付属したホリバ製作所製「EMAX 3770」を用いることができる。例えば、洗剤添加用粒子中に水溶性塩類及び水不溶性無機物及び水溶性ポリマーが含まれる場合には、洗剤添加用粒子を樹脂で包埋し、ミクロトームで切り出した洗剤添加用粒子の切断面のC、Na、Al、Si、S等について測定した元素の分布状態は、粒子断面の外側にC、Na、Sが多く、中心部にAl、Siが多い元素分布となり、表面近傍に水溶性塩類を多く含有し、中心部に水不溶性無機物を多く含有する構造を確認することができる。

#### 【0022】

##### 2-2. 洗剤添加用粒子群（a）の組成

本発明の洗剤添加用粒子群は、水溶性物質30～100重量%を含有し、更に界面活性剤10重量%未満及び／又は水不溶性物質70重量%以下を含有してもよいものである。

#### 【0023】

本発明の洗剤添加用粒子群の組成上の特徴は、界面活性剤を含まないかあるいは界面活性剤含有量が極めて少ないことにあり、界面活性剤含有量は10重量%未満である。洗剤添加用粒子群をより界面活性剤配合量の多い粒状洗剤組成物に混合することによって、ディスペンサーにおいて注水時に粒状洗剤組成物が形成する界面活性剤のペースト層を不連続化する効果が発現し、ディスペンサー分配性を高めることができる。また、より優れた効果を発現させる観点から、上記界

面活性剤の好ましい含有量は0～8重量%未満であり、より好ましくは0～6重量%未満であり、より好ましくは0～4重量%であり、より好ましくは0～2重量%であり、より好ましくは0～1重量%であり、最も好ましいのは界面活性剤を実質的に含まないことである。

#### 【0024】

本発明における水溶性物質は、洗剤添加用粒子群に高速溶解性を発現させると共にディスペンサーにおいて注水された際に粒状洗剤組成物が形成する界面活性剤のペースト層を不連続化する効果を発現させるために配合量を30～100重量%とする必要がある。また、上述の界面活性剤含有量及び後述する水不溶性物質の含有量を低減することによって上述の効果を高める観点から、好ましくは40～100重量%、より好ましくは50～100重量%、より好ましくは60～100重量%、より好ましくは70～100重量%、より好ましくは80～100重量%、より好ましくは90～100重量%、最も好ましくは実質的に水溶性物質のみからなることである。

#### 【0025】

本発明における水不溶性物質は、ディスペンサーにおいて注水された際に形成される粒状洗剤組成物のペーストが水不溶性物質によって硬化する現象、すなわち水不溶性物質が水と混和された時に示すレオロジー特性によって含水した粒状洗剤組成物の流動性が低下する現象を軽減することによってディスペンサーからの分配性を向上させるために水不溶性無機物の含有量を70重量%以下とする必要がある。また、上述の水不溶性物質による粒状洗剤組成物の硬化を抑制することによってディスペンサーからの分配性をより高める観点から、水不溶性物質の含有量は好ましくは0～60重量%が好ましく、より好ましくは0～50重量%、より好ましくは0～40重量%、より好ましくは0～30重量%、より好ましくは0～20重量%、より好ましくは0～10重量%、最も好ましくは実質的に水不溶性物質を含まないことである。

#### 【0026】

##### 2-2-1. 水溶性物質

本発明における水溶性物質としては、例えば、炭酸根、炭酸水素根、硫酸根、

亜硫酸根、硫酸水素根、塩酸根、臭素酸根、沃素酸根、珪酸根又はリン酸根等をそれぞれ有するアルカリ金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩等の水溶性の無機塩類や、クエン酸塩やフマル酸塩などの低分子量の水溶性有機酸塩類を挙げることが出来る（但し、界面活性剤は含まない）。これらの中でも炭酸根、硫酸根、亜硫酸根が好ましい。該水溶性無機塩は水との反応により水和熱、溶解熱を生じることで洗剤添加用粒子の水中における崩壊性及び洗剤添加用粒子が気泡放出粒子である場合には気泡を膨張させ、粒子の自己崩壊を促進することから好ましい。

## 【0027】

水溶性無機塩は、単独で含有するよりも複数種を含有するのが好ましい。該水溶性物質が低温で水和結晶を形成する1種類の水溶性無機塩（例えば炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム等）単独である場合、注水される水の温度が20℃程度以上であれば該洗剤添加用粒子群の混合による濃厚界面活性剤ペースト層の不連続化効果によって粒状洗剤組成物の分配性が十分に改善されるものの、より温度の低い水が注水された場合には、該水溶性無機塩が水和結晶として析出することによって含水した粒状洗剤組成物が硬化する現象が起こり、該洗剤添加用粒子群の混合によるディスペンサー分配性の改善効果が減少する傾向となる。低温の水が注水された場合においても洗剤添加用粒子群の優れた分配性向上効果を発現させる観点から、水溶性物質の好ましい含有形態として低温の水中で水和結晶を形成する水溶性無機塩を含有する場合には、2種類以上の水溶性無機塩を共存させることによって単独の水溶性無機塩による水和結晶の成長を抑制・遅延することが好ましい。更に詳述すると洗剤添加用粒子群に含有される1種の水溶性無機塩に対して別の1種以上の水溶性無機塩が少なくとも9/1のモル比で含まれていることが好ましく、より好ましくは少なくとも8/2、より好ましくは少なくとも7/3、より好ましくは少なくとも6/4、最も好ましくは少なくとも5/5のモル比で含まれていることである。

## 【0028】

また、炭酸ナトリウムは洗濯液中で好適なpH緩衝領域を示すアルカリ剤としても好ましい。これ以外のアルカリ剤としては、非晶質の珪酸塩があげられる。



また、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム等の解離度の高い塩類は、洗濯液のイオン強度を高め、皮脂汚れ洗浄性等にも好適に作用する。また、亜硫酸根は水道水中に含有されている次亜塩素酸イオンを還元し、酵素や香料等の洗剤成分の酸化劣化を防止する効果がある。また、金属イオン封鎖能やアルカリ能に優れるトリポリリン酸ナトリウムも好適に使用される。また、低分子量の水溶性有機塩としては、金属イオン封鎖能を期待して  $pKCa^{2+}$  が大きく、及び／又はカチオン交換容量の大きい基剤が好ましい。クエン酸塩の他、メチルイミノジ酢酸塩、イミノジコハク酸塩、エチレンジアミンジコハク酸塩、タウリンジ酢酸塩、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸塩、 $\beta$ -アラニンジ酢酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、グルタミンジ酢酸塩、アスパラギンジ酢酸塩、セリンジ酢酸塩等を挙げることが出来る。

#### 【0029】

その他に、水溶性ポリマーがあげられる。水溶性ポリマーは、乾燥工程を含む製法によって本発明の洗剤添加用粒子群を得る場合に洗剤添加用粒子の粒子強度を高めるという効果を有すると共に該乾燥工程が噴霧乾燥工程である場合においては該粒子に気泡放出構造や組成の偏在性構造を付与する働きを有することから好ましい。洗剤添加用粒子に適度な強度及び噴霧乾燥において高速溶解性を発現させる粒子構造を付与するという観点から、洗剤添加用粒子群に1～40重量%含有することが好ましく、より好ましくは2～30重量%、より好ましくは3～20重量%、より好ましくは4～15重量%、特に5～10重量%含有することが好ましい。該水溶性ポリマーとしては、カルボン酸系ポリマー、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉、糖類等が挙げられるが、中でもカルボン酸系ポリマーが粒状洗剤組成物の洗浄性能を高める観点からも好ましい。

#### 【0030】

特にアクリル酸-マレイン酸コポリマーの塩とポリアクリル酸塩 (Na、K、 $NH_4$  等) が特に優れている。好ましい分子量は1000～100000、より好ましくは2000～80000、特に好ましくは5000～50000である。

#### 【0031】

上記カルボン酸系ポリマー以外に、ポリグリオキシル酸塩等のポリマー、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体並びにポリアスパラギン酸塩等のアミノカルボン酸系のポリマーも金属イオン封鎖能、分散能及び再汚染防止能を有する。

#### 【0032】

その他にポリビニルピロリドン (PVP)、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリプロピレングリコール (PPG) 等があげられる、PVAは、色移り防止剤として好ましく、また分子量100～2万程度のPEG及びPPGは、本発明の粒状洗剤組成物の集合体が含ま水して生じるペーストの粘度をより減ずる効果を有することから好ましい。

#### 【0033】

##### 2-2-2. 界面活性剤

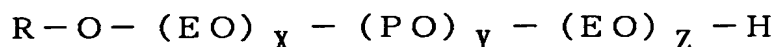
本発明における界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤よりなる群から選ばれた1種以上を用いることができる。陰イオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又はこのエステル、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤等が例示される。特に炭素数10～14の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数10～18のアルキル又はアルキルエーテル硫酸塩があげられ、対イオンとしてはナトリウム及び／又はカリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンが好ましい。

更に、消泡効果を得るために炭素数12～18の脂肪酸塩を併用することができる。

#### 【0034】

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、商標「プルロニック」に代表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、高級脂

脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド、アルキルグルコースアミド、アルキルアミノオキサイド等があげられる。中でも親水性の高いもの及び／又は水と混和した際に生じる液晶の形成能の低い若しくは液晶を生じないものが好ましく、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルが特に好ましい。また、炭素数 10～18、好ましくは 12～14、平均付加モル数 5～30、好ましくは 7～30、より好ましくは 9～30、特に好ましくは 11～30 のアルコールのエチレンオキサイド付加物、炭素数 8～18 のアルコールの EO 付加物及びプロピレンオキサイド（以下 PO）付加物も好ましい。付加順序としては EO を付加した後に PO を付加したもの、PO を付加した後に EO を付加したもの、あるいは EO と PO をランダムに付加したものをを用いることができるが、特に好ましい付加順序を有するものとしては、EO を付加した後、PO をブロック付加し、更に EO をブロック付加した一般式：



〔式中、R は、アルキル基又はアルケニル基を表し、EO はオキシエチレン基、PO はオキシプロピレン基を表し、X、Y、Z はそれぞれ平均付加モル数を表す。〕で表されるものであり、その中でも最も好ましい平均付加モル数の関係に関しては、 $X > 0$ 、 $Z > 0$ 、 $X + Y + Z = 6 \sim 14$  であり、 $X + Z = 5 \sim 12$  であり、 $Y = 1 \sim 4$  である。

#### 【0035】

陽イオン界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第 4 アンモニウム塩等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、カルボベタイン型、スルホベタイン型等が例示される。

#### 【0036】

### 2-2-3. 水不溶性物質

水不溶性無機物は、品質上の観点から、1 次粒子の平均粒径が  $0.1 \sim 20 \mu m$  未満である微細なもののものが好ましく、例えば、結晶性又は非晶質のアルミノ珪酸塩や、二酸化珪素、水和珪酸化合物、パーライト、ベントナイト等の粘土化合物等を使用することができ、結晶性又は非晶質のアルミノ珪酸塩や、二酸化珪

素、水和珪酸化合物が好適であり、中でも結晶性アルミノ珪酸塩は金属イオン封鎖剤として好ましい。

#### 【0037】

該結晶性アルミノ珪酸塩の1次粒子の(平均)粒径は、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 未満であれば良いが、カチオン交換速度と洗濯衣料への残留性を考慮すると1次粒子の粒径は小さいほうが好ましい。該粒径は走査型電子顕微鏡で確認できる。また、1次粒子の凝集体を用いることも出来る。例えば、金属イオン封鎖能及びコストの点でA型ゼオライトを用いることができる。また、洗剤添加用粒子群への液状成分、例えば、液状界面活性剤の担持を要する場合には吸油能を有する水不溶性物質の使用が有効となる。A型ゼオライトの、JIS K 5101法による吸油能の値は $40 \sim 50 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ である(例えば、商品名：トヨビルダー；東ソー(株)製)。その他、P型(例えば商品名Doucil A24やZSE064等；Crosfield社製；吸油能 $60 \sim 150 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ )やX型(例えば商品名：Wessalith XD；Degussa社製；吸油能 $80 \sim 100 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ )が挙げられる。WO9842622号記載のハイブリッドゼオライトも好適な結晶性アルミノ珪酸塩としてあげられる。

#### 【0038】

また、金属イオン封鎖能は低い、高い吸油能を有する非晶質シリカや非晶質アルミノ珪酸塩等も水不溶性無機物として用いることが出来る。例えば特開昭62-191417号公報第2頁右下欄第19行～第5頁左上欄第17行(特に初期温度は $15 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。)、特開昭62-191419号公報第2頁右下欄第20行～第5頁左下欄第11行(特に吸油量は $170 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ が好ましい。)に記載の非晶質アルミノ珪酸塩や、特開平9-132794号公報第17欄第46行～第18欄第38行、特開平7-10526号公報第3欄第3行～第5欄第9行、特開平6-227811号公報第2欄第15行～第5欄第2行、特開平8-119622号公報第2欄第18行～第3欄第47行に記載されている非晶質アルミノ珪酸塩(吸油能 $285 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ )等を挙げる事が出来る。例えば、「トクシールNR」(徳山ソーダ(株)社製：吸油能 $210 \sim 270 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ )、「フローライト」(同：吸油能 $400 \sim 600$

mL/100g)、**「TIXOLEX 25」** (韓仏化学社製: 吸油能 220~270 mL/100g)、**「サイロピュア」** (富士ディピソン (株) 社製: 吸油能 240~280 mL/100g) 等の吸油担体を用いることが出来る。特に吸油担体としては特開平 6-179899 号公報第 12 欄第 12 行~第 13 欄第 1 行、第 17 欄第 34 行~第 19 欄第 17 行に記載のものが好適である。

#### 【0039】

また、本発明における水不溶性物質には結晶性珪酸塩が含まれることが好ましい。欧州特許第 0630855 号公報第 18 頁 (実施例 23 により得られた結晶性珪酸塩が好ましい。)、特開平 5-279013 号公報第 3 欄第 17 行~第 6 欄第 24 行 (特に、500~1000℃で焼成して結晶化させる方法が好ましい。)、特開平 7-89712 号公報第 2 欄第 45 行~第 9 欄第 34 行、特開昭 60-227895 号公報第 2 頁右下欄第 18 行~第 4 頁右上欄第 3 行 (特に第 2 表の珪酸塩が好ましい。) に記載の結晶性珪酸塩は、アルカリ能と金属イオン封鎖能を併せ持つ基剤として挙げられる。ここで、アルカリ金属珪酸塩の  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (但し M はアルカリ金属を表す。) が好ましくは 0.5~3.2、より好ましくは 1.5~2.6 のものが好適に用いられる。好ましい配合方法は、1~20  $\mu\text{m}$  未満、好ましくは 1~10  $\mu\text{m}$  未満に微粉碎を施した後、表面改質剤として用いる方法である。

#### 【0040】

### 2-3. 洗剤添加用粒子群の粉末物性

次に、本発明の洗剤添加用粒子群の粉末物性について説明する。

#### 2-3-1. 平均粒径

本発明の洗剤添加用粒子群の平均粒径は、JIS Z 8801 の標準篩を用いて 5 分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率から測定される。該平均粒径は、該粒子群を混合してなる粒状洗剤組成物を取り扱う際の粉立ちを抑制するために 150  $\mu\text{m}$  以上とされ、洗剤添加用粒子群の高速溶解性を確保するために 600  $\mu\text{m}$  以下とされるが、上述の要件を両立させると共に粒状洗剤組成物中の洗剤添加用粒子群の分級を抑制する観点から、好ましくは 170~500  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 180~450  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 190~400  $\mu\text{m}$ 、

200～350  $\mu\text{m}$  が最も好ましい。また、粒状洗剤組成物中での洗剤添加用粒子群の分級を抑制することによって該粒子群によるディスペンサー分配性向上効果を定常的に発現させると共に粒状洗剤組成物が注水された際に形成する界面活性剤のペースト層を該粒子群によって効率的に不連続化させる観点から、該平均粒径は、後述する洗剤粒子群 (b) の平均粒径に近いことが好ましく、好ましい洗剤添加用粒子群と洗剤粒子群 (b) との差異は 350  $\mu\text{m}$  以内が好ましく、より好ましくは 300  $\mu\text{m}$  以内、より好ましくは 250  $\mu\text{m}$  以内、より好ましくは 200  $\mu\text{m}$  以内、より好ましくは 150  $\mu\text{m}$  以内、より好ましくは 100  $\mu\text{m}$  以内、最も好ましいのは、50  $\mu\text{m}$  以内とすることが好ましい。

#### 【0041】

##### 2-3-2. 嵩密度

本発明の洗剤添加用粒子群の嵩密度は、JIS K3362によって測定される。該嵩密度は、より優れた高速溶解性を付与し、該洗剤添加用粒子群を混合してなる粒状洗剤組成物のディスペンサーにおける分配性を向上させると共に該粒状洗剤組成物の嵩密度を好ましいものとし、該粒状洗剤組成物中での該洗剤添加用粒子群の分級を抑制するために、300～1000 g/L、好ましくは 320～900 g/L、より好ましくは 340～850 g/L、より好ましくは 360～800 g/L、より好ましくは 380～750 g/L、より好ましくは 400～700 g/L、最も好ましくは 420～650 g/L である。

#### 【0042】

##### 2-4. 洗剤添加用粒子群の製造法

本発明の洗剤添加用粒子群は、以下に示す工程 (X)、(Y) を含む工程により製造される。

工程 (X) : 水溶性物質を含有し、必要に応じ更に界面活性剤及び／又は水不溶性物質を含有する溶液又は懸濁液 (以下、スラリー等という) を調製する工程

尚、本発明において、溶液とは水溶性物質又は水溶性物質と界面活性剤の水溶液であり、懸濁液とは水溶性物質の未溶解物及び／又は水不溶性物質を含むものであり、スラリー、ペーストの形態を包含する。

工程 (Y) : 工程 (X) で得られたスラリー等を乾燥する工程。

【0043】

本発明の洗剤添加用粒子群は、上記の工程を含むことによって製造されるが、必要に応じて後述する粒度分布を調整する工程が追加できる。該粒度分布調整工程としては、例えば、所望の粒径を得るための解砕・粉砕工程、篩による分級工程、その際生じた粗粒の解砕・粉砕工程、風力や数段階の篩を用いた粒度分布の再調整工程等が追加できる。該粒度分布調整工程の追加は、上述の工程 (Y) で得られた粒子群が気泡放出及び組成の偏在性の如き粒子構造による高速溶解性を有さない場合には、該粒子群に高速溶解性を付与する観点から好ましい。

【0044】

また、必要に応じて本発明の洗剤添加用粒子群の組成範囲内に制限された量の界面活性剤及びその前駆体を後添加する工程、水溶性物質をペースト、スラリー又は溶液の形態で後添加する工程及び  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  未満の水不溶性物質及び  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  未満の水溶性物質を後添加して粒子表面に付着させる工程を追加してもよい。但し、この後添加工程で後添加される物質の総量は、上記乾燥工程 (Y) によって得られた粒子が有するディスペンサーにおける分配性向上効果を十分に発現させるために乾燥工程 (Y) で得られる粒子群に対して重量比で  $1/4$  以下とすることが好ましく、より好ましくは  $1/9$  以下、より好ましくは  $1/19$  以下、より好ましくは  $1/49$  以下、より好ましくは  $1/99$  以下、追加添加しないことが最も好ましい。

上記工程 (X), (Y) の好ましい態様について述べる。

【0045】

2-4-1. 工程 (X)

スラリー等に関しては、ポンプでの送液が可能で非硬化性のものであればよく、成分の添加方法、順序についても状況に応じて適宜可変である。また、スラリー等中における水溶性物質等の各成分の含有量は前記の通りである。

【0046】

2-4-2. 工程 (Y)

該乾燥の方法に関しては、あらゆる乾燥方法、例えば凍結乾燥、減圧乾燥等を

用いることができるが、乾燥後の粒子構造を該粒子の粒子径に対して  $1/10$  以上の径の気泡を放出し得る気孔を有する構造及び／又は成分の偏在性を有する構造をとるためには、スラリー等を瞬間乾燥することが好ましく、特に好ましい乾燥法は噴霧乾燥法である。

【0047】

### 3. 洗剤粒子群 (b)

洗剤粒子群としては、通常の粒状洗剤組成物に使用される洗剤粒子群を用いることができ、該洗剤粒子群が後述の組成及び粉末物性を有する限り、如何なる方法で製造したものでよい。

上述の洗剤添加用粒子群 (a) の不足した界面活性剤による洗浄性能を補うのが界面活性剤を 10 重量%以上含有する洗剤粒子群 (b) である。洗剤粒子群 (b) は、洗剤添加用粒子群 (a) と混合することによってディスペンサーにおける分配性が優れる複合洗剤粒子群となる。

【0048】

#### 3-1. 洗剤粒子群 (b) の組成

洗剤粒子群 (b) の界面活性剤の含有量は、複合洗剤粒子群への洗浄力の付与及び洗剤粒子群を所望の粉末物性とするために 10～50 重量%であるが、好ましくは 15～49 重量%、より好ましくは 20～48 重量%、より好ましくは 25～47 重量%、特に好ましくは 30～46 重量%である。

【0049】

洗剤粒子群は、陰イオン界面活性剤及び／又は非イオン界面活性剤を含有し、必要に応じて陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤を含有しても良い。

尚、これらの界面活性剤に関しては、前述の洗剤添加用粒子群において例示したものと同一ものが例示される。

また、洗剤粒子群には、上記の界面活性剤以外の成分として水溶性物質を含むことができる。好ましい水溶性物質の含有量は 20～90 重量%であり、洗剤粒子群に用いられる水溶性物質としては、前述の洗剤添加用粒子群に用いられる水溶性物質として例示したものと同一ものが例示される。

更に、所望により水不溶性物質を含むことができる。好ましい水不溶性物質の



含有量は0～70重量%であり、洗剤粒子群に用いられる水不溶性物質としては、前述の洗剤添加用粒子群において例示したものと同一ものが例示される。

#### 【0050】

### 3-2. 洗剤粒子群 (b) の粉末物性

#### 3-2-1. 平均粒径

JIS Z 8801の標準篩を用いて測定される洗剤粒子群の平均粒径は、洗剤粒子群を含んでなる粒状洗剤組成物を取り扱う際の粉立ちを抑制するために150 $\mu$ m以上とされ、洗剤粒子群がデispenserから分配された後の洗濯槽内での溶解性を確保するために600 $\mu$ m以下であり、より好ましくは170～500 $\mu$ m、より好ましくは180～450 $\mu$ m、より好ましくは190～400 $\mu$ m、最も好ましくは200～350 $\mu$ mである。

#### 【0051】

#### 3-2-2. 嵩密度

JIS K3362によって測定される洗剤粒子群の嵩密度は500～1000g/Lであり、該洗剤粒子群を含有してなる粒状洗剤組成物の輸送効率の向上や使用者の簡便性を考慮すると、好ましくは550～1000g/L、より好ましくは600～1000g/L、更に好ましくは650～1000g/L以上であり、その中でも好ましくは700～1000g/Lである。

#### 【0052】

### 3-3. 洗剤粒子群 (b) の製造法

洗剤粒子群の製造法としては、界面活性剤やビルダーから噴霧乾燥粒子を得て、これを高嵩密度化する方法等を用いることができる。この方法としては、例えば噴霧乾燥粒子群を縦型又は横形ミキサーにより攪拌造粒して高嵩密度化する方法等が挙げられる。その例として、特開昭61-69897号公報記載の噴霧乾燥粒子を攪拌造粒する方法や、特開昭62-169900号公報記載の乾燥粒子を成型化した後に解砕造粒する方法や、特開昭62-236897号公報記載の洗剤原料を捏和、混合して得られた固形洗剤を解砕する方法や、省エネルギーの観点から、噴霧乾燥塔を用いない方法として、特開平3-33199号公報記載の高速ミキサー中で、陰イオン界面活性剤の酸前駆体を粒状固体アルカリ剤で乾

式中和後、液体バインダーの添加により粒状化する方法等を用いることができる。

また、特開平 10-176200 号公報に記載の、非イオン界面活性剤及びラメラ配向可能な陰イオン界面活性剤の酸前駆体にアルカリ剤の混合物を中和可能な温度以上で攪拌造粒機で転動させながら造粒する方法等を用いることができる。

#### 【0053】

また、上述の操作によって得られる洗剤粒子群に含まれる必要以上の粒径を有する粒子（粗粒）を篩等で分離する工程を含むことができ、該粗粒を解砕することによって小粒径化して洗剤粒子群として用いることもできる。粗粒の解砕機としては、ハンマクラッシャー等の衝撃破砕機、アトマイザー、ピンミル等の衝撃粉砕機、フラッシュミル等のせん断粗砕機等が挙げられる。これらは、1 段操作でも良く同種又は異種粉砕機の多段操作でも良い。尚、この場合には機内付着抑制剤又は粉砕面改質処理剤として微粉末を添加することが好ましい。微粉末は、アルミノ珪酸塩、二酸化珪素、ベントナイト、タルク、クレイ無定型シリカ誘導体等の無機粉体が好ましく、特に結晶質又は非晶質のアルミノ珪酸塩が好ましい。また、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等の水溶性物質の微粉末も用いられる。

また、解砕処理を施した粒子群の流動性向上の為表面改質剤の定着、平滑化を目的として、表面改質工程を設けることもできる。例えば回転円筒機、攪拌機内に組成物を回分的又は連続的に供給し、転動又は攪拌処理する。

#### 【0054】

#### 4. 複合洗剤粒子群

本発明の複合洗剤粒子群は、前述の洗剤添加用粒子群（a）と洗剤粒子群（b）を混合してなるものであり、洗剤添加用粒子群（a）を混合することによってディスペンサーからの優れた分配性を有すると共に洗剤粒子群（b）を混合することによって優れた洗浄性能を有するものである。複合洗剤粒子群により優れたディスペンサーからの分配性及びより優れた洗浄性能を発現させる観点から、洗剤添加用粒子群（a）と洗剤粒子群（b）の好ましい混合比率に関しては、（a

) / (b) の重量比で 1/99 ~ 70/30 が好ましく、より好ましくは 2/98 ~ 60/40、より好ましくは 3/97 ~ 55/45、より好ましくは 5/95 ~ 50/50、より好ましくは 10/90 ~ 45/55、より好ましくは 15/85 ~ 40/60、20/80 ~ 35/65 が最も好ましい。

また、ブレンドの方法としては、V型混合機等のバッチ式又は連続式のブレンド方法等を用いることができる。

【0055】

#### 5. 粒状洗剤組成物

本発明の粒状洗剤組成物は、上記の複合洗剤粒子群を 50 ~ 100 重量% 含有してなるものであり、ディスペンサーからの優れた分配性を有している。また、複合洗剤粒子群が有する優れたディスペンサー分配性を洗剤組成物に更に反映させる観点から、好ましい複合洗剤粒子群の含有率は、60 ~ 100 重量% であり、より好ましくは 70 ~ 100 重量%、より好ましくは 80 ~ 100 重量%、より好ましくは 85 ~ 100 重量%、より好ましくは 90 ~ 100 重量%、95 ~ 100 重量% であることが最も好ましい。

【0056】

また、粒状洗剤組成物における洗剤添加用粒子群 (a) の好ましい含有率は、ディスペンサーからの分配性及び洗浄性能を両立させる観点から、1 ~ 70 重量% が好ましく、より好ましくは 2 ~ 60 重量%、より好ましくは 3 ~ 55 重量%、より好ましくは 5 ~ 50 重量%、より好ましくは 10 ~ 45 重量%、より好ましくは 15 ~ 40 重量%、20 ~ 35 重量% が最も好ましい。

【0057】

また、本発明の粒状洗剤組成物には、過炭酸塩及び発泡性の過炭酸塩等の漂白剤、顆粒状の結晶性珪酸塩、特開平 6-316700 号公報記載の化合物及びテトラアセチルエチレンジアミン等の漂白活性化剤、プロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ、リパーゼ等の酵素、ビフェニル型、スチルベン型の蛍光染料、シリコーン/シリカ系等の消泡剤、酸化防止剤、青味付剤又は香料等の成分及び/又は成分を含有する粒子群を適宜配合することができる。

【0058】

## 【実施例】

## 〔洗剤添加用粒子群（a）の調製〕

本発明の洗剤添加用粒子群 1 を、以下に記載する方法によって調製した。

攪拌翼を有した  $1\text{ m}^3$  の混合槽に水  $415\text{ kg}$  を加え、水温を  $50^\circ\text{C}$  に調節し、硫酸ナトリウム  $135\text{ kg}$ 、炭酸ナトリウム  $115\text{ kg}$ 、 $40$  重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液  $100\text{ kg}$  を添加した。更に  $15$  分間  $50^\circ\text{C}$  に温度調節をかけながら攪拌した後に、ゼオライト  $185\text{ kg}$  を添加し、更に  $30$  分間  $50^\circ\text{C}$  に温度調節をかけながら攪拌して均質なスラリーを得た。

このスラリーをポンプで噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧力  $25\text{ kg/cm}^2$  で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは、塔下部より温度が  $220^\circ\text{C}$  で供給され、塔頂より  $103^\circ\text{C}$  で排出された。つづいて、塔下より得られた粗洗剤添加用粒子群を水分量  $5$  重量%となるまで流動層において  $100^\circ\text{C}$  の熱風で乾燥した。得られた該粒子群の粗粒を  $1410\text{ }\mu\text{m}$  の篩で除去し、洗剤添加用粒子群 1 を得た。得られた該粒子群 1 の組成及び物性を表 1 に示す。

尚、洗剤添加用粒子群 1 について溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、 $92\%$  の粒子から粒子径の  $1/10$  以上の径の気泡が放出されることが確認された。（尚、上記  $92\%$  の粒子から放出された気泡径／粒子径の平均値は  $5.8/10$  であった。）また、洗剤添加用粒子群 1 を FT-IR/PAS、EDS にて解析したところ、粒子内部においてはゼオライトの比率が高く、粒子表面近傍においては水溶性物質であるポリマーや水溶性無機塩の比率が高い偏在性を有する粒子構造であることが確認された。

## 【0059】

本発明の洗剤添加用粒子群 2 を、以下に記載する方法によって調製した。

攪拌翼を有した  $1\text{ m}^3$  の混合槽に水  $390\text{ kg}$  を加え、水温を  $50^\circ\text{C}$  に調節し、 $50$  重量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液  $50\text{ kg}$  を添加した。 $15$  分間攪拌した後に、硫酸ナトリウム  $125\text{ kg}$ 、炭酸ナトリウム  $110\text{ kg}$ 、 $40$  重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液  $100\text{ kg}$  を添加した。更に  $15$  分間  $50^\circ\text{C}$  に温度調節をかけながら攪拌した後に、ゼオライト  $175\text{ kg}$

を添加し、更に30分間50℃に温度調節をかけながら攪拌して均質なスラリーを得た。

このスラリーをポンプで噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧力 $25\text{ kg/cm}^2$ で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは、塔下部より温度が $218^\circ\text{C}$ で供給され、塔頂より $101^\circ\text{C}$ で排出された。つづいて、塔下より得られた粗洗剤添加用粒子群を水分量5重量%となるまで流動層において $100^\circ\text{C}$ の熱風で乾燥した。該粒子群の粗粒を $1410\text{ }\mu\text{m}$ の篩で除去し、洗剤添加用粒子群2を得た。得られた該粒子群2の組成及び物性を表1に示す。

尚、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、88%の粒子から粒子径の $1/10$ 以上の径の気泡が放出されることが確認された。（尚、上記88%の粒子から放出された気泡径/粒子径の平均値は $6.0/10$ であった。）また洗剤添加用粒子群2をFT-IR/PAS、EDSにて解析したところ、洗剤添加用粒子群1と同様に偏在性を有する粒子構造であることが確認された。

#### 【0060】

本発明の洗剤添加用粒子群3を、以下に記載する方法によって調製した。

攪拌翼を有した $1\text{ m}^3$ の混合槽に水 $416\text{ kg}$ を加え、水温を $50^\circ\text{C}$ に調節し、硫酸ナトリウム $248\text{ kg}$ 、炭酸ナトリウム $92\text{ kg}$ 、40重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液 $100\text{ kg}$ を添加した。更に30分間 $50^\circ\text{C}$ に温度調節をかけながら攪拌して均質なスラリーを得た。

このスラリーをポンプで噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧力 $25\text{ kg/cm}^2$ で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは、塔下部より温度が $228^\circ\text{C}$ で供給され、塔頂より $100^\circ\text{C}$ で排出された。つづいて、塔下より得られた粗洗剤添加用粒子群を水分量5重量%となるまで流動層において $100^\circ\text{C}$ の熱風で乾燥した。得られた該粒子群の粗粒を $1410\text{ }\mu\text{m}$ の篩で除去し、洗剤添加用粒子群3を得た。得られた該粒子群3の組成及び物性を表1に示す。

尚、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、90%の粒子から粒子径の $1/10$ 以上の径の気泡が放出されることが確認された。（尚、上記9

0 %の粒子から放出された気泡径／粒子径の平均値は 6 . 3 / 1 0であった。) また、洗剤添加用粒子群 3 を F T - I R / P A S、E D S にて解析したところ、粒子内部におけるポリマーの比率が低く、粒子表面近傍においてはポリマーの比率が高い偏在性を有する粒子構造であることが確認された。

【 0 0 6 1 】

本発明の洗剤添加用粒子群 4 を、以下に記載する方法によって調製した。

表 1 記載のポリオキシエチレンアルキルエーテル 4 重量%を 6 0℃になるように加熱した。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 2 0 L、ジャケット付）に洗剤添加用粒子群 1 9 6 重量%を投入し、主軸（1 5 0 r p m）とチョッパー（4 0 0 0 r p m）の攪拌を開始した。尚、ジャケットは 6 0℃に加熱した。そこに、上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルを 3 0 秒間で投入し、その後 4 分間攪拌を行うことによって洗剤添加用粒子群 4 を得た。得られた該粒子群 4 の組成及び物性を表 1 に示す。

尚、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、8 9 %の粒子から粒子径の 1 / 1 0 以上の径の気泡が放出されることが確認された。（尚、上記 8 9 %の粒子から放出された気泡径／粒子径の平均値は 5 . 8 / 1 0であった。） また洗剤添加用粒子群 1 を F T - I R / P A S、E D S にて解析したところ、洗剤添加用粒子群 1 と同様に偏在性を有する粒子構造であることが確認された。

【 0 0 6 2 】

本発明の洗剤添加用粒子群 5 を、以下に記載する方法によって調製した。

ジャケットを具備したバッチニーダーを 5 0℃に加熱し、水 2 4 . 9 k g を加え、硫酸ナトリウム 8 . 1 k g、炭酸ナトリウム 6 . 9 k g、4 0 重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液 6 k g を添加した。更に 1 5 分間 5 0℃に温度調節をかけながら攪拌した後に、ゼオライト 1 1 . 1 k g を添加し、更に 3 0 分間 5 0℃に温度調節をかけながら攪拌した後、ジャケットの温度を 8 0℃に昇温すると共にバッチニーダーの混合槽内を減圧して水分量が 5 重量%になるまで混合しつつ乾燥した。得られた粒子群の粗粒を 5 0 0 μ m の篩で除去し、洗剤添加用粒子群 5 を得た。該粒子群 5 の組成及び物性を表 1 に示す。

尚、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、9 %の粒子から粒

子径の  $1/10$  以上の径の気泡が放出されることが確認された。（尚、上記 8 % の粒子から放出された気泡径／粒子径の平均値は  $1.7/10$  であった。）また、洗剤添加用粒子群 5 を FT-IR/PAS、EDS にて解析したところ、明確な偏在性は見られなかった。

#### 【0063】

本発明の比較例となる比較粒子群 1 を、以下に記載する方法によって調製した。

攪拌翼を有した  $1\text{ m}^3$  の混合槽に水 347.5 kg を加え、水温を  $50^\circ\text{C}$  に調節し、50 重量% のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 150 kg を添加した。15 分間攪拌した後に、硫酸ナトリウム 115 kg、炭酸ナトリウム 100 kg、40 重量% のポリアクリル酸ナトリウム水溶液 87.5 kg を添加した。更に 15 分間  $50^\circ\text{C}$  に温度調節をかけながら攪拌した後に、ゼオライト 150 kg を添加し、更に 30 分間  $50^\circ\text{C}$  に温度調節をかけながら攪拌して均質なスラリーを得た。

このスラリーをポンプで噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧力  $25\text{ kg/cm}^2$  で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは、塔下部より温度が  $222^\circ\text{C}$  で供給され、塔頂より  $105^\circ\text{C}$  で排出された。つづいて、塔下より得られた粒子群を水分量 5 重量% となるまで流動層において  $100^\circ\text{C}$  の熱風で乾燥した。得られた粒子群の粗粒を  $1410\text{ }\mu\text{m}$  の篩で除去し、比較粒子群 1 を得た。該比較粒子群 1 の組成及び物性を表 1 に示す。

尚、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、85 % の粒子から粒子径の  $1/10$  以上の径の気泡が放出されることが確認された。（尚、上記 85 % の粒子から放出された気泡径／粒子径の平均値は  $6.2/10$  であった。）また、比較粒子群 1 を FT-IR/PAS、EDS にて解析したところ、粒子内部においてはゼオライトの比率が高く、粒子表面近傍においては水溶性物質であるポリマーや水溶性無機塩の比率が高い偏在性を有する粒子構造であることが確認された。

#### 【0064】

本発明の比較例となる比較粒子群 2 を、以下に記載する方法によって調製した。

。 ジャケットを具備したバッチニーダーを50℃に加熱し、水20.85kgを加え、50重量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液9kgを添加した。15分間攪拌した後に、硫酸ナトリウム6.9kg、炭酸ナトリウム6kg、40重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液5.25kgを添加した。更に15分間50℃に温度調節をかけながら攪拌した後に、ゼオライト9kgを添加し、更に30分間50℃に温度調節をかけながら攪拌した後、ジャケットの温度を80℃に昇温すると共にバッチニーダーの混合槽内を減圧して水分量が5重量%になるまで乾燥した。得られた粒子群の粗粒を1000 $\mu$ mの篩で除去し、比較粒子群2を得た。該比較粒子群2の組成及び物性を表1に示す。

尚、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、8%の粒子から粒子径の1/10以上の径の気泡が放出されることが確認された。（尚、上記8%の粒子から放出された気泡径/粒子径の平均値は1.6/10であった。）また、比較粒子群2をFT-IR/PAS、EDSにて解析したところ、明確な偏在性は見られなかった。

【0065】



【表 1】

		洗剤添加用粒子群					比較粒子群	
		1	2	3	4	5	1	2
配合組成 (重量%)	LAS-Na <sup>1)</sup>		5				15	15
	ポリオキシエチレンアルキル <sup>2)</sup>				4			
	炭酸ナトリウム <sup>3)</sup>	23	22	23	22	23	20	20
	硫酸ナトリウム <sup>4)</sup>	27	25	62	26	27	23	23
	ポリクリル酸ナトリウム <sup>5)</sup>	8	8	10	8	8	7	7
	ゼオライト <sup>6)</sup>	37	35		35	37	30	30
	水	5	5	5	5	5	5	5
物性	嵩密度 [g/L]	570	540	475	575	760	465	780
	平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	280	275	288	285	220	302	380
	5℃、60秒後の溶解率 (%)	99	96	99	98	91	90	78
	偏在性	有り	有り	有り	有り	無し	有り	無し
	気泡発生率 (%)	92	88	90	89	9	85	8

1) : ネオペレックス F 6 5 (花王 (株) 製)

2) : エマルゲン 1 0 8 KM、エチレンオキサイド平均付加モル数 = 8. 5 (花王 (株) 製)

3) : デンス灰 (セントラル硝子 (株) 製)

4) : 無水中性珪酸 (四国化成 (株) 製)

5) : 平均分子量 1 0 0 0 0

6) : ゼオライト 4 A 型、平均粒径 3. 5  $\mu\text{m}$  (東ソー (株) 製)

【0 0 6 6】

〔洗剤粒子群 (b) の調製〕

洗剤粒子群 1 を、以下に記載する方法によって調製した。

表 2 記載の洗剤粒子群 1 の各原料のうち、ポリオキシエチレンアルキルエーテル配合量の 5 0 重量%、結晶性珪酸塩配合量の全量及びゼオライト配合量の 5 0 重量%を除く成分を含む水分率 4 8 %のスラリーを噴霧乾燥し、嵩密度 3 1 0 g/L の噴霧乾燥生地を得た。次に、この噴霧乾燥生地をハイスピードミキサー (深江工業 (株) 製、攪拌転動造粒機、ジャケットを具備する) に投入し、ゼオライト配合量の 2 0 重量%及び結晶性珪酸塩の全量を加え、7 0℃に加温した配合量の残りの 5 0 重量%のポリオキシエチレンアルキルエーテルをスプレー添加して造粒操作を行い、更に造粒終了 6 0 秒前にゼオライト配合量の 2 0 重量%を加えて表面処理することによって造粒物を得た。更に、該造粒物を 1 4 1 0  $\mu\text{m}$  の目開きの篩で篩い分けし、1 4 1 0  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒子に残りのゼオライト 1 0 重量%を添加してフィッツミル (ホソカワミクロン (株) 製、粉碎機) で 1 4 1

0  $\mu$ m以下に粉碎した後、篩を通過した造粒物と混合することによって洗剤粒子群1を得た。

【0067】

洗剤粒子群2を、以下に記載する方法によって調製した。

表2記載の洗剤粒子群2の各原料のうち、ポリオキシエチレンアルキルエーテル配合量の50重量%、結晶性珪酸塩配合量の全量及びゼオライト配合量の50重量%を除く成分を含む水分率48%のスラリーを噴霧乾燥し、嵩密度302 g/Lの噴霧乾燥生地を得た。次に、この噴霧乾燥生地をハイスピードミキサー（深江工業（株）製、攪拌転動造粒機、ジャケットを具備する）に投入し、ゼオライト配合量の20重量%及び結晶性珪酸塩の全量を加え、70℃に加温した配合量の残りの50重量%のポリオキシエチレンアルキルエーテルをスプレー添加して造粒操作を行い、更に造粒終了60秒前にゼオライト配合量の20重量%を加えて表面処理することによって造粒物を得た。更に、該造粒物に対して洗剤粒子群1と同様の処理を施すことにより洗剤粒子群2を得た。

【0068】

洗剤粒子群3を、以下に記載する方法によって調製した。

ポリアクリル酸ナトリウム、PEG、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、石鹼、蛍光染料の全配合量及びゼオライト配合量の50重量%、炭酸ナトリウム配合量の50重量%を含む水分率50%のスラリーを噴霧乾燥し、嵩密度460 g/Lの噴霧乾燥生地を得た。得られた噴霧乾燥生地と非晶質アルミノ珪酸塩、結晶性珪酸塩の全配合量及び炭酸ナトリウム配合量の残りの50重量%をレディゲミキサーに投入し、攪拌を開始した。ジャケットには40℃の温水を流した。70℃に加温したポリオキシエチレンアルキルエーテルの全配合量をスプレーで添加して造粒を行った。さらに、造粒終了60秒前にゼオライト配合量の30重量%を加えて表面処理することによって造粒物を得た。得られた造粒物を1410  $\mu$ mの目開きの篩で篩い分けし、粒子径1410  $\mu$ m以上の粗大粒子にゼオライト配合量の20重量%を加えてパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製、粉碎機）で粉碎した後篩通過物と混合することによって洗剤粒子群3を得た。

【0069】

【表 2】

		洗剤粒子群		
		1	2	3
配合組成 (重量%)	LAS-Na <sup>1)</sup>	23	25.6	
	AS-Na <sup>7)</sup>	7	7.8	
	ポリエチレングルコール <sup>2)</sup>	4	4.4	20
	石鹼 <sup>8)</sup>	3	3.3	5
	PEG <sup>9)</sup>	2	2.2	2
	1号珪酸ナトリウム <sup>10)</sup>	10	11.1	
	結晶性珪酸塩 <sup>11)</sup>	5	5.6	24
	ゼライト <sup>6)</sup>	25	23.7	18
	非晶質アルミノ珪酸塩 <sup>12)</sup>			10
	炭酸ナトリウム <sup>3)</sup>	9	7.4	10
	硫酸ナトリウム <sup>4)</sup>	3	0.3	3
	亜硫酸ナトリウム <sup>13)</sup>	0.5	0.6	0.5
	ポリアクリル酸ナトリウム <sup>5)</sup>	3	2.4	5
	蛍光染料 <sup>14)</sup>	0.5	0.6	0.5
	水	5	5	2
物性	高密度 [g/L]	785	776	820
	平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	394	412	355

1)～6) は表 1 と同じ

7) : 炭素数 12～18 のアルキル硫酸エステル

8) : 牛脂 (炭素数 14～18) 脂肪酸ナトリウム

9) : ポリエチレングルコール (平均分子量 10000)

10) : 1号珪酸ナトリウム (東曹産業 (株) 製、固形分 44 重量%)

11) : SKS-6 (クラリアントトクヤマ社製、平均粒径 120  $\mu\text{m}$ ) をローラーミルで粉碎したもの (平均粒径 8  $\mu\text{m}$ )

12) : 特開平 9-132794 号公報の調製例 2 に記載のもの (平均粒径 8  $\mu\text{m}$ )

13) : 亜硫酸ナトリウム (三井東圧 (株) 製)

14) : チノパール CBS-X とチノパール AMS-GX (チバスペシャルティケミカルズ社製) を 1/1 の重量比で配合したもの

【0070】

つづいて、本発明の洗剤添加用粒子群 1～5 及び比較粒子群 1、2 それぞれと洗剤粒子群 1～3 それぞれとを重量比で 5/95、10/90、30/70 として V 型混合機で 5 分間乾式混合することによって複合洗剤粒子群を得た。

さらに、上記洗剤粒子群 1～3 及び上記の複合洗剤粒子群 99 重量部に対して 1 重量部の酵素造粒物 (セルラーゼ (花王 (株) 製、「KAC500」) 0.4 重量部、プロテアーゼ (ノボノルディスク社製、「サビナーゼ 12.0 T-W」

） 0.3 重量部、リパーゼ（ノボノルディスク社製、「リポラーゼ 100 T」）  
0.3 重量部含有）を追加添加して 5 分間 V 型混合機で乾式混合することによっ  
て本発明の粒状洗剤組成物及び比較例としての粒状洗剤組成物を得た。

【0071】

上記で得られた粒状洗剤組成物についてドラム式洗濯機のディスペンサーにお  
ける分配性を以下の方法によって評価した。

〔ディスペンサーにおける分配性評価〕

シャープ（株）製、ドラム式洗濯機「ES-E60」の乾いた洗剤投入ケース  
に粒状洗剤組成物を 20 g 置き、ドラムを空の状態として 20℃の水道水を注水  
した。注水終了後に洗剤投入ケース中に残留した粒状洗剤組成物を回収し、10  
5℃で 4 時間乾燥した後の重量を測定し、残留率を下記の式（2）より算出した

。

$$\text{残留率（\%）} = 100 \times (\text{残留物の乾燥重量（g）}) / 20 \text{（g）} \quad (2)$$

本発明の洗剤添加用粒子群が混合された粒状洗剤組成物及びその比較例につい  
ての評価結果（残留率）を表 3 に記載する。

【0072】

【表 3】

(洗剤添加用粒子群又は比較粒子群) / 洗剤粒子群 = 0 / 1 0 0 (重量比)

	比較例
洗剤粒子群 1	53 %
洗剤粒子群 2	58 %
洗剤粒子群 3	62 %

(洗剤添加用粒子群又は比較粒子群) / 洗剤粒子群 = 5 / 9 5 (重量比)

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
	添加用 粒子群 1	添加用 粒子群 2	添加用 粒子群 3	添加用 粒子群 4	添加用 粒子群 5	比較粒子 群 1	比較粒子 群 2
洗剤粒子群 1	2 %	8 %	0 %	7 %	1 8 %	4 6 %	5 3 %
洗剤粒子群 2	3 %	6 %	0 %	5 %	1 4 %	4 1 %	5 6 %
洗剤粒子群 3	3 %	6 %	0 %	9 %	1 7 %	4 7 %	6 1 %

(洗剤添加用粒子群又は比較粒子群) / 洗剤粒子群 = 1 0 / 9 0 (重量比)

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
	添加用 粒子群 1	添加用 粒子群 2	添加用 粒子群 3	添加用 粒子群 4	添加用 粒子群 5	比較粒子 群 1	比較粒子 群 2
洗剤粒子群 1	0 %	2 %	0 %	1 %	9 %	3 9 %	5 0 %
洗剤粒子群 2	0 %	1 %	0 %	0 %	1 0 %	4 0 %	5 2 %
洗剤粒子群 3	0 %	2 %	0 %	3 %	6 %	4 4 %	5 5 %

(洗剤添加用粒子群又は比較粒子群) / 洗剤粒子群 = 3 0 / 7 0 (重量比)

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
	添加用 粒子群 1	添加用 粒子群 2	添加用 粒子群 3	添加用 粒子群 4	添加用 粒子群 5	比較粒子 群 1	比較粒子 群 2
洗剤粒子群 1	0 %	0 %	0 %	0 %	2 %	3 2 %	4 9 %
洗剤粒子群 2	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	2 9 %	4 7 %
洗剤粒子群 3	0 %	0 %	0 %	0 %	2 %	2 7 %	5 0 %

【0 0 7 3】

表 3 の結果より、本発明の洗剤添加粒子群が混合された粒状洗剤組成物は、比較例に比べて、いずれも格段に優れた分配性を有していることがわかる。

【0 0 7 4】

また、洗剤添加用粒子群 1 と洗剤粒子群 1 とを重量比で 5 / 9 5、1 0 / 9 0、3 0 / 7 0 として V 型混合機で 5 分間乾式混合することによって得た複合洗剤粒子群について輸送による分級試験を行ったところ、洗剤添加用粒子群の分級は見られなかった。

【 0 0 7 5 】

【発明の効果】

本発明の洗剤添加用粒子群は、該洗剤粒子を混合してなる粒状洗剤組成物の流水に対する分配性を高める効果を有し、粒状洗剤組成物をドラム式洗濯機等の洗濯機に付属したディスペンサーを使用してを投入した場合に、粒状洗剤組成物が洗濯槽内に良好に分配すると共にディスペンサーに凝集体となって残留するトラブルが改善される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

イオン性高分子化合物からより短時間でイオン性の残存単量体などのイオン性高分子化合物と同符号に帯電する低分子量不純物を効率良く除去するイオン性高分子化合物の精製方法を提供すること。

【解決手段】

水溶性物質30～100 重量%を含有し、更に界面活性剤10重量%未満及び／又は水不溶性物質70重量%以下を含有してもよい洗剤添加用粒子群であって、その平均粒径が150 ～600  $\mu\text{m}$ であり、嵩密度が300 ～1000g/L であり、かつ5℃の水に該粒子群を投入し下記攪拌条件にて60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き74 $\mu\text{m}$ ）に供した場合、式〔溶解率(%) = {1-(T/S)} ×100〕で算出される粒子群の溶解率が90%以上である洗剤添加用粒子群〔攪拌条件：1Lの硬水（71.2mg  $\text{CaCO}_3$  /L、Ca/Mg のモル比7/3）に該粒子群1gを投入し、1Lビーカー（内径105mm）内で攪拌子（長さ35mm、直径8mm）にて攪拌、回転数800rpm〕（S:洗剤添加用粒子群の投入重量(g)、T:前記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤添加用粒子群の溶残物の乾燥重量(g)）。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第170127号

【補正をする者】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095832

【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 発明の名称

【補正方法】 変更

【補正の内容】 1

【ブルーフの要否】 要



特平 1 1 - 1 7 0 1 2 7

【発明の名称】 洗剤添加用粒子群

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第170127号
受付番号	59900585176
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成11年 6月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 6月18日
【補正をする者】	
【識別番号】	000000918
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
【氏名又は名称】	花王株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100095832
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区谷町2丁目8番1号 大手前 M2ビル5階 細田国際特許事務所
【氏名又は名称】	細田 芳徳

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
氏 名 花王株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**